

66-

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02616163    \*\*Image available\*\*  
SUPERCONDUCTIVE CERAMIC

PUB. NO.: 63-233063 [JP 63233063 A]  
PUBLISHED: September 28, 1988 (19880928)  
INVENTOR(s): YAMAZAKI SHUNPEI  
APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 62-067030 [JP 8767030]  
FILED: March 20, 1987 (19870320)  
INTL CLASS: [4] C04B-035/00; C01G-003/00; H01B-012/00  
JAPIO CLASS: 13.3 (INORGANIC CHEMISTRY -- Ceramics Industry); 13.2 (INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 41.5 (MATERIALS -- Electric Wires & Cables)  
JAPIO KEYWORD: R006 (SUPERCONDUCTIVITY)  
JOURNAL: Section: C, Section No. 562, Vol. 13, No. 29, Pg. 70, January 23, 1989 (19890123)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtained a superconductive ceramic exhibiting K (sub 2) NiF (sub 4) type superconductivity, by containing a Y group element, and an other lanthanoid element, a IIa group element of the periodic table, and oxide of Cu in a proportion expressed by the general formula, by a simple process.

CONSTITUTION: The superconductive ceramic of this invention is formed of starting materials corresponding to the general formula (wherein (x), (x') are 0.01-0.3; (y), (y') are 1.3-2.2; (z), (z') are 2-4.5; A, A' are plural kinds of element selected from Y group elements; B, B' are plural elements selected from IIa group elements). The Y group described above consists of Y, Ga, Yb, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, and Sc. The IIa group described above consists of Ra, Ba, Sr, Ca, Mg, and Be.

## ⑰ 公開特許公報 (A)

昭63-233063

⑯ Int.Cl.<sup>4</sup>C 04 B 35/00  
C 01 G 3/00  
H 01 B 12/00

識別記号

ZAA  
ZAA  
ZAA

府内整理番号

7412-4G  
7202-4G  
7227-5E

⑮ 公開 昭和63年(1988)9月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 超電導セラミックス

⑰ 特願 昭62-67030

⑰ 出願 昭62(1987)3月20日

⑯ 発明者 山崎 舜平 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

⑯ 出願人 株式会社 半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地

## 明細書

## 1. 発明の名称

超電導セラミックス

## 2. 特許請求の範囲

$$(A_{1-x} B_x)_y CuO_z \cdot (A'_{1-x} B'x)y' CuO_{z'}, x, x' = 0.01 \sim 0.3, y, y' = 1.3 \sim 2.2, z, z' = 2.0 \sim 4.5$$

を有し、A および A' は Y(イットリウム), Ga(ガリューム), Yb(イッテルビューム), Eu(ユーロピウム), Tb(テルビウム), Dy(ジスプロシウム), Ho(ホルミウム), Er(エルビウム), Tm(ツリウム), Lu(ルテチウム), Sc(スカンジウム) およびその他のランタノイドより選ばれた少なくとも 2 種類の元素よりなり、B および B' は Ra(ラジエーム), Ba(バリューム), Sr(ストロンチーム), Ca(カルシーム), Mg(マグネシーム), Be(ベリリューム) より選ばれた少なくとも 2 種類の材料の元素よりなる超電導性を有するセラミックス材料であることを特徴とする超電導セラミックス。

## 3. 発明の詳細な説明

## 「発明の利用分野」

本発明は酸化物セラミック系超電導材料に関するもの。

本発明は  $K_2NiF_4$  型の超電導を呈する材料に関するもの。

## 「従来の技術」

従来、超電子材料は、水銀、鉛等の元素、NbN, Nb<sub>3</sub>Ge, Nb<sub>3</sub>Ga 等の合金または Nb<sub>3</sub>(Al<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>) 等の三元素化合物よりなる金属材料が用いられている。しかしこれらの  $T_c$  (超電導臨界温度) オンセットは 25K までであった。

他方、近年、セラミック系の超電導材料が注目されている。この材料は最初 IBM のチューリッヒ研究所より Ba-La-Cu-O (バラクオ) 系酸化物高温超電導体として報告され、さらに LSCO (第二銅酸ラマンタンーストロンチーム) として知られてきた。これらは  $(A_{1-x} B_x)_y CuO_z$  における A, B としてそれぞれ 1 種類の元素を用いるのみであるため、 $T_c$  オンセットが 30K しか得られなかった。

### 「従来の問題点」

しかし、これら酸化物セラミックスの超電導の可能性はペルブスカイト型の構造を利用していいるもので、そのTcも30Kがその限界であった。

このため、このTcをさらに高くし、望むべくは液体窒素温度(77K)またはそれ以上で動作せしめることが強く求められていた。

### 「問題を解決すべき手段」

本発明は、かかる高温で超電導を呈するべく、 $K_2NiF_4$ 型を構成すべき素材を探し求めた。その結果、Tcオンセットも50~107Kにまで向上させ得ることが明らかになった。

本発明の超電導性セラミックスは $(A_{1-x}B_x)yCuO_z$   
 $x = 0.01 \sim 0.3, y = 1.3 \sim 2.2, z = 2.0 \sim 4.5$ で一般的に示し得るものである。Aはイットリューム族より選ばれた元素および他のランタノイドより選ばれた元素のうちの少なくとも2種類を用いている。イットリューム族とは理化学辞典(岩波書店 1963年4月1日発行)によれば、Y(イットリューム), Ga(ガリューム), Yb(イッテ

ルビューム), Eu(ユーロビウム), Tb(テルビウム), Dy(ジスプロシウム), Ho(ホルミウム), Er(エルビウム), Tm(ツリウム), Lu(ルテチウム), Sc(スカンジウム)およびその他のランタノイドを用いる。

またB,B'はRa(ラジエーム), Ba(バリューム), Sr(ストロンチーム), Ca(カルシーム), Mg(マグネシーム), Be(ベリリューム)より選ばれた元素のうち少なくとも2種類を用いている。

本発明は銅を層構造とせしめ、これを1分子内で1層またはそれを対称構造の2層構造とし、この層の最外核電子の電子の軌道により超電導を呈せしめ得るモデルを前提としている。このため、 $K_2NiF_4$ 構造またはそれを変形した2層ペルブスカイト構造を前提としている。

かかる構造においては、銅の6ヶの原子をより層構造とせしめ、この層をキャリアが移動しやすくするため、本発明構造における $(A_{1-x}B_x)yCuO_z$ におけるA, Bの選ばれる元素が重要である。特にAの元素をイットリューム族の元素またはラン

タノイドの元素、一般には元素用周期律表Ⅲaの族である。本発明は、その元素のうちの少なくとも2種類を用いている。さらに本発明はB,B'として元素周期律表におけるⅡa族であるRa(ラジエーム), Ba(バリューム), Sr(ストロンチーム), Ca(カルシーム), Mg(マグネシーム), Be(ベリリューム)より選ばれた元素のうちの少なくとも2種類を用いている。かくすることにより、A, A', B, B'に対し、単に1つのみの元素を用いるこれまでの構造に比べて、多結晶を呈する1つの結晶粒を大きくでき、ひいてはその結晶粒界でのバリアをより消失させ得る構成とせしめた。その結果、Tcオンセットをさらに高くさせ得る。そしてその理想は単結晶構造である。

本発明は出発材料の酸化物または炭酸化物を混合し、一度加圧して、出発材料の酸化物または炭酸化物により $(A_{1-x}B_x)yCuO_z \cdot (A'^{1-x'}B'^{x'})y'CuO_z'$ 型の分子を作り得る。

さらにこれを微粉末化し、再び加圧してタブレット化し、本焼成をする工程を有せしめている。

### 「作用」

本発明の $K_2NiF_4$ 型のセラミック超電導素材はきわめて簡単に作ることができる。特にこれらはその出発材料として3Nまたは4Nの純度の酸化物または炭酸化物を用い、これをポールミルを用いて微粉末に粉碎し、混合する。すると、化学量論的に $(A_{1-x}B_x)yCuO_z \cdot (A'^{1-x'}B'^{x'})y'CuO_z'$ のx,y,z,  $x',y',z'$ のそれぞれの値を任意に変更、制御することができる。

本発明においては、かかる超電導材料を作るのに特に高価な設備を用いなくともよいという他の特徴も有する。

以下に実施例に従い、本発明を記す。

### 「実施例1」

本発明の実施例として、AとしてY, A'としてYb, BとしてBa, B'としてCaを用いた。

出発材料はYおよびYb化合物として酸化イットリューム( $Y_2O_3$ ), 酸化イッタルビューム( $Yb_2O_3$ ), Ba化合物として $BaCO_3$ , Ca化合物として $CaCO_3$ , 銅化合物として $CuO$ を用いた。これらは高純度化学工

業株式会社より入手し、純度は99.95%またはそれ以上の微粉末を用い、 $x = 0.15$ 、 $x' = 0.17$ 、 $y = 1.8$ 、 $y' = 2.2$ となるべく選んだ。またA、A'であるYとYbとの比を1:1、1:2、1:5さらにB、B'であるBaおよびCaを1:1とした。

これらを十分乳鉢で混合しカプセルに封入し、3Kg/cm<sup>2</sup>の荷重を加えてタブレット化(大きさ10mm φ × 3mm)した。さらに酸化性雰囲気、例えば大気中で500～1000℃、例えば700℃で8時間加熱酸化をした。この工程を仮焼成とした。

次にこれを粉碎し、乳鉢で混合した。そしてその粉末の平均粉半径が10μm以下の大きさとなるようにした。

さらにこれをカプセルに封入し5Kg/cm<sup>2</sup>の圧力でタブレットに加圧して成型した。

次に500～1000℃、例えば900℃での酸化物雰囲気、例えば大気中で酸化して、本焼成を10～50時間、例えば15時間行った。

このタブレットはペルスカイド構造が主として観察されるが、K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型構造も同時に観察され

た。

次にこの試料を酸素を少なくさせたO<sub>2</sub>-Ar中で加熱(600～1100℃、3～30時間、例えば800℃、20時間)して、還元させた。するとK<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型の構造がより顕著に観察されるようになった。

この試料を用いて固有抵抗と温度との関係を調べた。すると最高温度が得られたものとしてのTcオンセットとして92K、Tcoとして71Kを観察することができた。

#### 「実施例2」

この実施例として、AとしてGd、A'としてYをx:x'=1:1でその酸化物を混合した。BとしてBa、B'としてSrを用いy:y'=1:1とした。出発材料は酸化ガドリュームおよび酸化イットリュームを、BaとしてBaCO<sub>3</sub>、SrとしてSr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、また銅化合物としてCuOを用いた。その他は実施例1と同様である。

Tcオンセットとして84K、Tcoとして64Kを得ることができた。

#### 「実施例3」

実施例1において、A、A'をしてY、Ybに加えA''としてNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を20～30%加えた。するとTcオンセットをさらに3～5Kも向上させることができた。

本発明において、イットリューム族(Y、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc,)の元素およびその他のランタノイドを酸化物または炭酸化物とし、それらを出発材料として用いて複合材料セラミックスとしても有効である。特にこれらより選ばれた材料を(A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>)<sub>y</sub>CuO<sub>2</sub>・(A'<sub>1-x</sub>B'<sub>x</sub>)<sub>y'</sub>CuO<sub>2</sub>'で示される一般式のAの一部に加えることはTcをさらに5～10Kも向上させ得る効果があった。

本発明はその他の材料であるBとして、Sr、Caを用い得る。その概要は実施例1と概略同様である。

#### 「効果」

本発明により、これまでまったく不可能とされていたセラミック超電導体を作ることができるようになった。

本発明において仮焼成をした後に微粉末化する工程により、初期状態でのそれぞれの出発材料の

化合物を到達材料、即ち(A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>)<sub>y</sub>CuO<sub>2</sub>・(A'<sub>1-x</sub>B'<sub>x</sub>)<sub>y'</sub>CuO<sub>2</sub>'で示される材料を含む化合物とするものである。

さらにこの到達材料の化合物における分子構造内で銅の層構造をよりさせやすくするため、原子周期律表におけるⅡa、Ⅲaの元素を複数個混合させた。かくして最終完成化合物中に、ポア等の空穴の存在をより除去することができ、ひいてはTcオンセット、Tcoをより高温化できるものと推定される。

また本発明の分子式で示される超電導セラミックスはその超電導の推定メカニズムとして、銅の酸化物が構造において層構造を有し、その層構造も一分子内で一層または2層構成を有し、その層内をキャリアが超電導をしているものと推定される。

本発明の実施例は、タブレットにしたものである。しかしタブレットにするのではなく、仮焼成または本焼成後の粉末を溶媒にとかし、基板等にその溶液をコーティングをし、これを酸化性雰

匪気で焼成し、さらにその後還元性雰囲気で本焼成をすることによって、薄膜の超電導セラミックスとすることも可能である。

本発明により超電導体を容易に低価格で作ることができるようになった。

本発明は他の分子式で示される  $(A_{1-x} B_x)y'CuOz$   
 $y' = 2.6 \sim 4.4, z' = 4.0 \sim 8.0$  と同等であることは  
いうまでもない。

特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山崎舜平 